

COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, COMPOSITION FOR ELECTRONIC MATERIAL, OPTICAL MATERIAL, ELECTRONIC MATERIAL, LIGHT-EMITTING DIODE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent Number: JP2003113310
Publication date: 2003-04-18
Inventor(s): OUCHI KATSUYA; IWAHARA TAKANAO
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: JP2003113310
Application Number: JP20010309683 20011005
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L83/05; C08K5/3477; G02B1/04; H01L23/29; H01L23/31; H01L33/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical material, a sealing material for a light-emitting diode and an electronic material having high light resistance durability and toughness and the light-emitting diode using the materials.

SOLUTION: A composition for the optical material is composed of a curable composition comprising (A) an organic compound at least 2 carbon-carbon double bonds having reactivity with SiH groups in one molecule, (B) a compound having at least the 2 SiH groups in one molecule and (C) a hydrosilylating catalyst as essential components. The component (A) is the organic compound represented by general formula (I) (wherein, R<1> denotes a 1-50C monovalent organic group) and the component (B) is a chain siloxane compound containing the SiH groups at both terminals. The composition for the optical material or composition for the electronic material is obtained from the curable composition which is a reactional product of the chain siloxane compound containing the SiH groups at both the terminals with the component (A).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-113310

(P2003-113310A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/3477		C 0 8 K 5/3477	4 M 1 0 9
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	5 F 0 4 1
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 33/00	N
23/31		23/30	F

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-309683 (P2001-309683)

(22) 出願日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(71) 出願人 000000941

鎭源化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 大内 克哉

大阪府摂津市島飼西5丁目5-35-505

(72) 発明者 岩原 孝尚

大阪府枚方市牧野阪2丁目7番19号

最終頁に続く

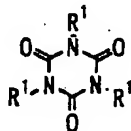
(54) 【発明の名称】 光学材料用組成物、電子材料用組成物、光学材料、電子材料、発光ダイオード及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐光耐久性が高く、強靱性を有する光学材料、発光ダイオードの封止材、電子材料及びそれを用いた発光ダイオードを提供する。

【解決手段】(A) Si H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSi H基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒を必須成分として有する硬化性組成物であって、上記(A)成分が下記一般式(I)

【化1】



(I)

成物又は両末端にSi H基を含有する鎖状シロキサン化合物と上記(A)成分との反応物であることを特徴とする硬化性組成物を光学材料用組成物又は電子材料用組成物とすること。

(式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表す。)

で表される有機化合物であり、かつ、上記(B)成分が両末端にSi H基を含有する鎖状シロキサン化合物であることを特徴とする硬化性組成物からなる光学材料用組

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する硬化性組成物であって、上記(A)成分が下記一般式(I)

【化1】



(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であり、

かつ、上記(B)成分が両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物であることを特徴とする硬化性組成物からなる光学材料用組成物。

【請求項2】(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する硬化性組成物であって、上記(A)成分が下記一般式(I)

【化2】



(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であり、

上記(B)成分が両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物と上記(A)成分との反応物であることを特徴とする硬化性組成物からなる光学材料用組成物。

【請求項3】上記(A)成分がトリアリルイソシアヌレートであることを特徴とする、請求項1あるいは2に記載の硬化性組成物からなる光学材料用組成物。

【請求項4】請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる発光ダイオードの封止材用組成物。

【請求項5】請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる電子材料用組成物。

【請求項6】請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる光学材料。

【請求項7】請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬

化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる発光ダイオードの封止材。

【請求項8】請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる電子材料。

10 【請求項9】請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによる請求項6に記載の光学材料の製造方法。

【請求項10】請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによる請求項7に記載の発光ダイオードの封止材の製造方法。

20 【請求項11】請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによる請求項8に記載の電子材料の製造方法。

【請求項12】請求項6に記載の光学材料、あるいは／および請求項7に記載の発光ダイオードの封止材、あるいは／および請求項8に記載の電子材料を用いた発光ダイオード。

30 【請求項13】請求項6に記載の発光ダイオードの封止材によって発光素子を被覆することを中心とする発光ダイオードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学材料および電子材料に関するものであり、更に詳しくは耐光耐久性が高く、特に強靱性を有する光学材料、発光ダイオードの封止材、電子材料、およびそれを用いた発光ダイオードに関するものである。

【0002】

40 【従来の技術】液晶表示装置等に用いられる光学材料としては、光学的透明性および耐光耐久性の高い材料が使用される。また成形加工時、使用環境下での耐久性のためには高い耐熱性も必要である。こういった要求を満足する材料として従来ガラス等が使用されてきたが、成形性が良好でないことや力学的に脆いことから使用範囲に限界が生じてきており樹脂系材料が使用されてきている。

【0003】樹脂系材料としては例えばPMMA、ポリカーボネート、シクロオレフィン系ポリマー等の熱可塑性樹脂があるが、一般に高い耐熱性を発現させるために

芳香族骨格を導入するが、それに伴い透明性あるいは耐光耐久性が損なわれやすい。また、本質的に熱可塑性であるので例えば200℃を超えるような高い耐熱性は得られにくい。さらに、常温で固体あるいは高粘度であるために成形加工条件に限界があり、発光ダイオードの封止に使用されるポッティング成形あるいはキャストニング成形には適用困難である。

【0004】一方、熱硬化性樹脂は、200℃を超える高い耐熱性が得られ、一般に液状であるためポッティング成形あるいはキャストニング成形も適用できるが、一般の熱硬化性樹脂は光学的透明性が低い。そこで、特殊な熱硬化性樹脂として酸無水物系硬化剤を用いる透明エポキシ樹脂が広く用いられている。しかし、かかる透明エポキシ樹脂においても、特に低波長の光に対する耐光耐久性が低いという欠点を有していた。

【0005】特に発光ダイオードの封止材としては、近年開発された青色、UV等の低波長光を発光する発光ダイオードに対応するため、従来に増した耐光耐久性が必要とされてきており、透明エポキシ材料では限界が生じている。

【0006】半導体用封止材、接着剤等に代表される電子材料としては、はんだ工程に耐える高い耐熱性が必要とされる。

【0007】このため一般にエポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂が広く用いられてきた。これらの領域では成形加工あるいは使用環境下での応力に対抗できる強靱化が検討されている。

【0008】これらの物性を満足し得る硬化性組成物として、けい素原子に結合した少なくとも2個の水素原子を有する水素化けい素化合物と、イソシアヌール酸化合物とを、付加重合反応させる樹脂状物の製造法が開示されている（特開昭50-100号公報）。しかし、耐光性に関するデータは示されておらず、光学材料用途、電子材料用途を含め用途に関しては示唆されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、耐光耐久性が高く、特に強靱性を有する光学材料、発光ダイオードの封止材、電子材料、およびそれを用いた発光ダイオードを提供することである。

【0010】

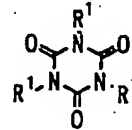
【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、特定の構造を有する、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物と、ヒドロシリル化触媒を必須成分として硬化性組成物とすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0011】すなわち、本発明は、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくと

も2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する硬化性組成物であって、上記(A)成分が下記一般式(I)

【0012】

【化3】

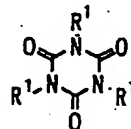


(I)

(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であり、かつ、上記(B)成分が両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物であることを特徴とする硬化性組成物からなる光学材料用組成物(請求項1)であり、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する硬化性組成物であって、上記(A)成分が下記一般式(I)

【0013】

【化4】



(I)

(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であり、上記(B)成分が両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物と上記(A)成分との反応物であることを特徴とする硬化性組成物からなる光学材料用組成物(請求項2)であり、上記(A)成分がトリアリルイソシアヌレートであることを特徴とする、請求項1あるいは2に記載の硬化性組成物からなる光学材料用組成物(請求項3)であり、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる発光ダイオードの封止材用組成物(請求項4)であり、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる電子材料用組成物(請求項5)であり、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させる光学材料(請求項6)であり、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させる発光ダイ

オードの封止材（請求項7）であり、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる電子材料（請求項8）であり、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによる請求項6に記載の光学材料の製造方法（請求項9）であり、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによる請求項7に記載の発光ダイオードの封止材の製造方法（請求項10）であり、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによる請求項8に記載の電子材料の製造方法（請求項11）であり、請求項6に記載の光学材料、あるいは／および請求項7に記載の発光ダイオードの封止材、あるいは／および請求項8に記載の電子材料を用いた発光ダイオード（請求項12）であり、請求項6に記載の発光ダイオードの封止材によって発光素子を被覆することを特徴とする発光ダイオードの製造方法（請求項13）である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

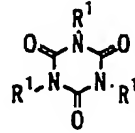
【0015】まず、本発明における（A）成分について説明する。

【0016】（A）成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有す

る有機化合物であって、下記一般式（I）

【0017】

【化5】



（I）

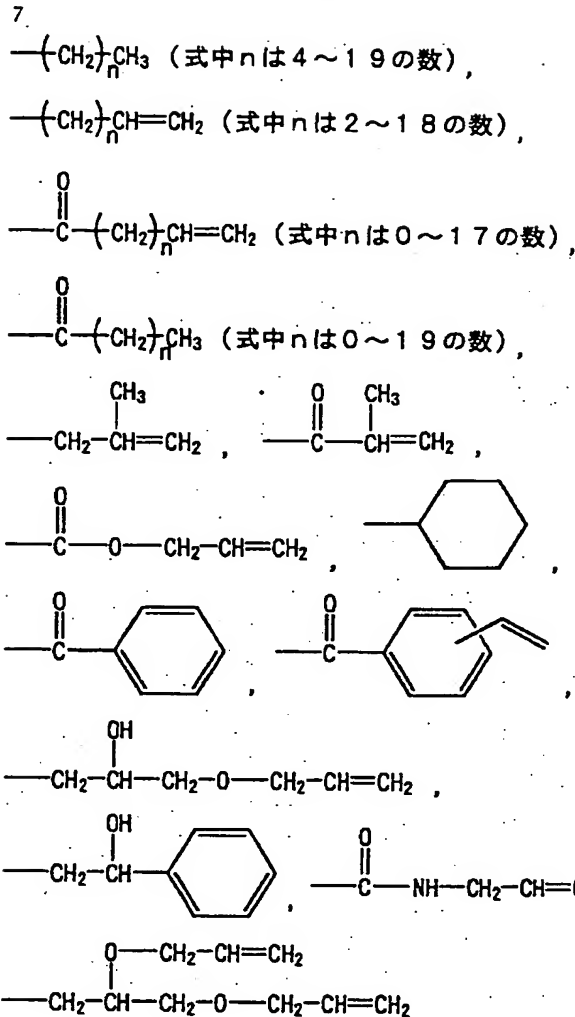
（式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。）
10 で表される有機化合物であれば特に制限なく用いることができる。

【0018】上記のような有機化合物としては、ガス透過性やはじきの問題がないという観点からは、ポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位（Si-O-Si）を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であることが好ましい。

20 【0019】上記一般式（I）のR¹としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数1～20の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1～10の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数1～4の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0020】

30 【化6】

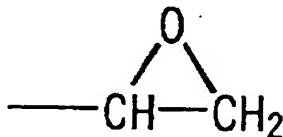


などが挙げられる。

【0021】上記一般式(I)のR¹としては、得られる硬化物の各種材料との接着性が良好になりうるという観点からは、3つのR¹のうち少なくとも1つがエポキシ基を一つ以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、

【0022】

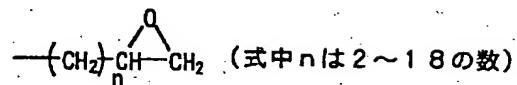
【化7】



で表されるエポキシ基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、グリシジル基、

【0023】

【化8】

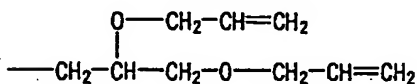
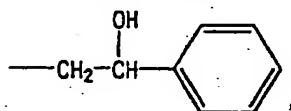
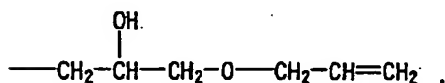
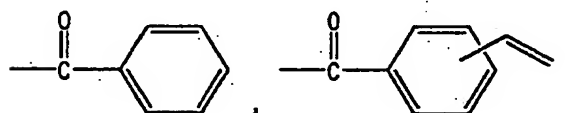
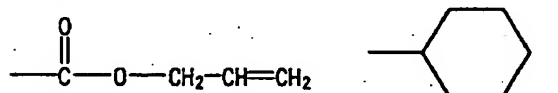
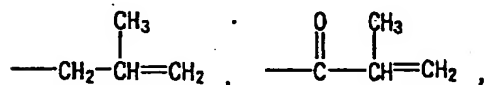
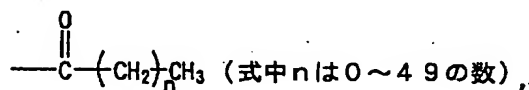
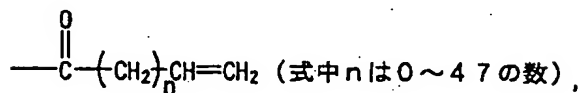
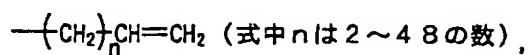
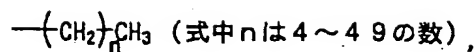


などが挙げられる。

40 【0024】上記一般式(I)のR¹としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1～50の一価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0025】

【化9】

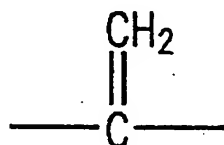


などが挙げられる。

【0026】上記一般式(I)のR¹としては、反応性が良好になるという観点からは、3つのR¹のうち少なくとも1つが

【0027】

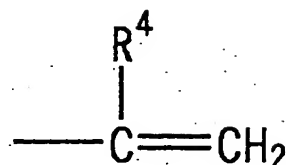
【化10】



で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、

【0028】

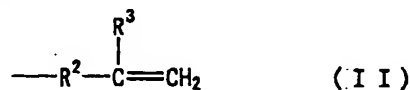
【化11】



(式中R⁴は水素原子あるいはメチル基を表す。)で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましく、3つのR¹のうち少なくとも2つが下記一般式(II)で

【0029】

【化12】



(式中R²は直接結合あるいは炭素数1～48の二価の有機基を表し、R³は水素原子あるいはメチル基を表す。)で表される有機化合物(複数のR²およびR³はそ

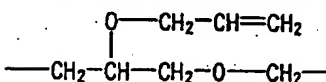
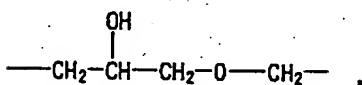
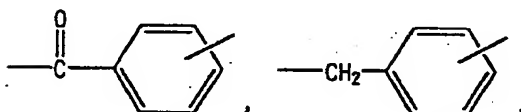
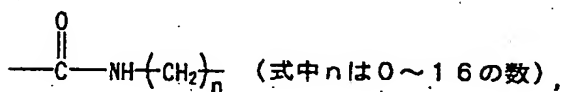
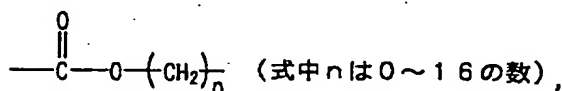
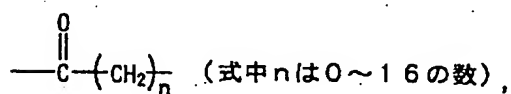
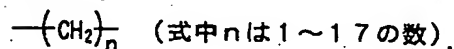
れぞれ異なっていていても同一であってもよい。)であるこ

とがさらに好ましい。

【0030】上記一般式(II)のR'は、直接結合あるいは炭素数1~48の二価の有機基であるが、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、直接結合あるいは炭素数1~20の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数1~10の二価の有機基であることがより好ましく、直接結合あるいは炭素数1~4の二価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR'の例としては、

【0031】

【化13】

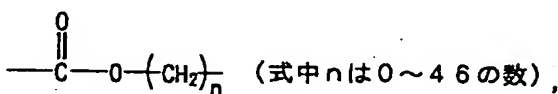
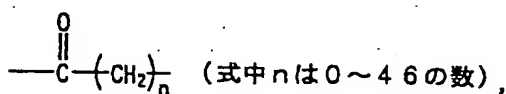
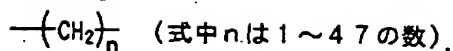


などが挙げられる。

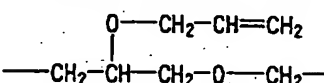
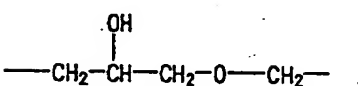
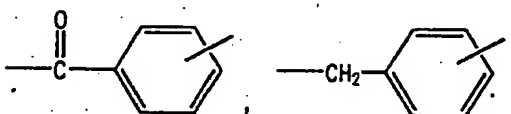
【0032】上記一般式(II)のR'としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、直接結合あるいは2つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1~48の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数1~48の二価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましいR'の例としては、

【0033】

【化14】



10



20 が挙げられる。

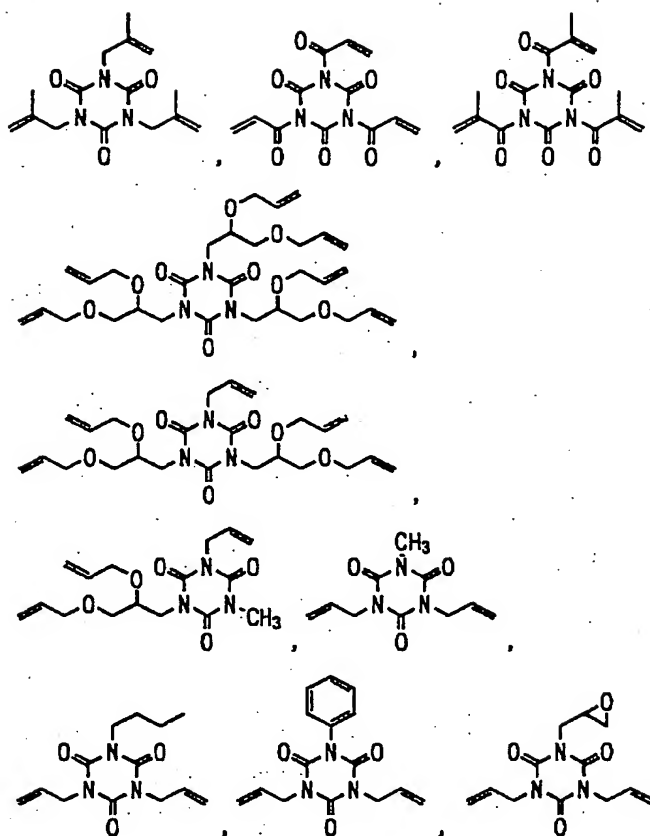
【0034】上記一般式(II)のR'は、水素原子あるいはメチル基であるが、反応性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。

【0035】ただし、上記のような一般式(I)で表される有機化合物の好ましい例においても、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有することは必要である。耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上含有する有機化合物であることがより好ましい。上記一般式(I)で表される有機化合物としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましい。分子量は特に制約はないが、50~100,000のものが好適に使用できる。分子量が100,000以上では一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、炭素-炭素二重結合とSiH基との反応による架橋の効果が発現し難い。

【0036】以上のような一般式(I)で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、

【0037】

【化15】



などが挙げられる。上記したような一般式 (I) で表される有機化合物は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0038】(A)成分の例であるトリアリルイソシアヌレートは各種の方法で製造することができる。例えば、特開2000-109314号報、特開2000-119016号報、特開平11-255753号報、特開平9-208564号報、特開平8-259711号報、特開平4-321655号報、特開平4-49284号報、特開昭62-48671号報、特開昭62-45578号報、特開昭58-85874号報、特開昭57-200371号報、特開昭54-130591号報、特開昭53-92791号報、特開昭50-95289号報、特開昭48-26022号報、特開昭47-22588号報、特開昭47-14395号報、特開昭43-29395号報、特開昭45-15981号報、特開昭43-29146号報、USP3376301号報、USP3322761号報、SUP1121260号報、SUP1121259号報、SUP765265号報、DEP2126296号報、およびBull. Chem. Soc. Jpn. (1966)、39(9)、1922頁に記載の方法等を挙げることができる。

【0039】(A)成分の例であるトリアリルイソシアヌレートは必要に応じ精製してもよい。精製の方法とし

ては減圧蒸留や、酸性水、アルカリ性水あるいは／および中性の水による洗浄や、シリカゲル、活性炭、ケイ酸アルミニウムといった吸着材による吸着処理や、モレキュラーシーブス等各種乾燥剤による処理、トルエン共沸等による脱水処理等を挙げることができる。

【0040】次に、(B)成分であるSiH基を有する化合物について説明する。

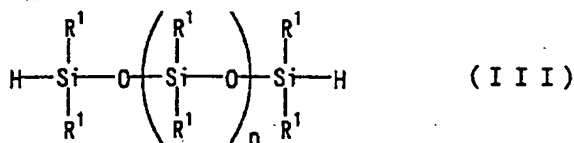
【0041】本発明において(B)成分は両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物、あるいは両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物と上記

(A)成分との反応物である。

【0042】ここで、両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物としては、例えば下記一般式(III)

【0043】

【化16】



(式中R¹は炭素数1～6の一価の有機基を表し、複数のR¹は異なっても同一であってもよい。nは0～1000の数)で表わされる化合物を挙げることができ

る。

【0044】上記一般式(III)のR¹としては、具体的には水素原子、メチル基、フェニル基、エチル基、オクチル基、ビニル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

【0045】これらのうち、工業的入手性が良いという観点からは、水素原子、メチル基、フェニル基が好ましく、メチル基、フェニル基がより好ましく、メチル基が*

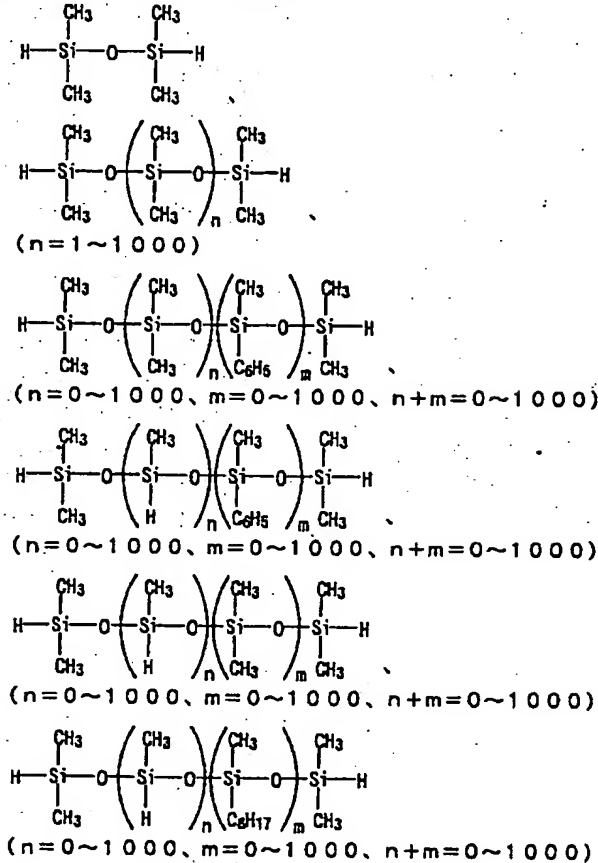
*最も好ましい。

【0046】上記一般式(III)のnとしては他の成分との相溶性が良好であるという観点においては、0~10の数が好ましく、0~3の数がより好ましく、0が最も好ましい。

【0047】上記一般式(III)で表わされる化合物のより具体的な例としては、

【0048】

【化17】



等があげられる。

【0049】(B)成分が、両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物と上記(A)成分との反応物である場合、両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物および(A)成分の説明については上記説明と同じである。

【0050】両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物と(A)成分とを反応させる方法については、例えばヒドロシリル化反応を用いることができる。ヒドロシリル化反応は、必要に応じてヒドロシリル化触媒存在下に、両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物と(A)成分とを混合すること等によって実施することができる。

【0051】この場合のヒドロシリル化触媒の説明とし

ては後述する本発明の(C)成分の説明と同じである。

【0052】上記したような両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物と(A)成分との混合比率は、得られる(B)成分が1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物である必要があるため、一般に両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物中のSiH基の数(Y)と、(A)成分中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)との比が、 $5 \geq Y/X > 1$ であることが好ましく、 $3 \geq Y/X \geq 1.5$ であることがより好ましい。

【0053】混合の方法としては種々の方法が適用できるが、反応中のゲル化を抑制するためには、両末端にSiH基を含有する鎖状シロキサン化合物中に(A)成分を徐々に添加する方法が好ましい。

【0054】反応させる温度は任意であるが、例えば50℃～150℃が挙げられる。

【0055】反応には必要に応じて任意の量の溶媒を使用しても良い。溶媒としては例えばトルエン等を挙げることができる。

【0056】反応させた後反応物から揮発成分を除去するために、減圧脱揮等を適用しても良い。

【0057】本発明における組成物中の(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、(B)成分中のSiH基の数

(Y)の(A)成分中の炭素-炭素二重結合の数(X)に対する比が、 $2.0 \geq Y/X \geq 0.5$ であることが好ましく、 $1.5 \geq Y/X \geq 0.7$ がより好ましい。 $2.0 > Y/X$ あるいは $Y/X < 0.5$ の場合は、十分な硬化性が得られず、十分な強度が得られない場合があり、また $Y/X < 0.5$ の場合は炭素-炭素二重結合が過剰となり着色の原因となりやすい。

【0058】次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

【0059】ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_2$ 、 $Pt[(MeViSiO)_2]_2$)、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_2$ 、 $Pt(PBu_3)_2$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_2$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_2$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アッシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック(Mo- 40 dic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0060】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

【0061】(C)成分の触媒としては、(B)成分中に含まれるものを(C)成分として使用することも可能

である。

【0062】これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0063】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的安く抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ モルの範囲である。

【0064】また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の1、2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^1$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \sim 10$ モルの範囲である。

【0065】さらに本発明の組成物の保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類等が例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスホン類、トリオルガノフォスファイト類等が例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイド等が例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1～3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジン等が例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズ等が例示される。有機過酸化物としては、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸-*tert*-ブチル等が例示される。

【0066】これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチンが好ましい。

【0067】貯蔵安定性改良剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^1$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは1～50モルの範囲である。

【0068】本発明の組成物をそのままフィルムなどに

成形することも可能であるが、該組成物を有機溶剤に溶解してワニスとすることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサソ、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量は、用いる反応性(A)成分1gに対し、0~10 mLの範囲で用いるのが好ましく、0.5~5 mLの範囲で用いるのがさらに好ましく、1~3 mLの範囲で用いるのが特に好ましい。使用量が少ないと、低粘度化などの溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラックなどの問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

【0069】本発明の組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

【0070】本発明の組成物にはカップリング剤を添加することができる。カップリング剤としては例えばシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

【0071】好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-

アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

【0072】シランカップリング剤の添加量は、

[(A)成分+(B)成分]100重量部に対して0.1~50重量部が好ましく、0.5~25重量部がより好ましい。0.1重量部より少ないと密着性改良効果が表れず、50重量部を超えると硬化物物性に悪影響を及ぼす。

【0073】また、本発明においてはカップリング剤の効果を高めるために、さらにシラノール縮合触媒を用いることができ、密着性の向上および/あるいは安定化が可能である。このようなシラノール縮合触媒としては特に限定されないが、アルミニウム系化合物および/あるいはチタン系化合物が好ましい。シラノール縮合触媒となるアルミニウム系化合物としては、アルミニウムトリイソプロポキシド、sec-ブトキシアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド類：エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミキレートM(川研ファインケミカル製、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)等のアルミニウムキレート類等が例示でき、取扱い性の点からアルミニウムキレート類がより好ましい。シラノール縮合触媒となるチタン系化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類：チタンテトラアセチルアセトネート等のチタンキレート類：オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有する一般的なチタネートカップリング剤が例示できる。これらのシラノール縮合触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0074】シラノール縮合触媒を用いる場合の使用量は、カップリング剤100重量部に対して0.1~30重量部が好ましく、1~15重量部が更に好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると、シラノール縮合触媒の添加効果が現れず、多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ましくない。

【0075】本発明の組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては光学特性を低下させない、微粒子状なものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性

超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウム等を挙げることができる。

【0076】フィラーを添加する方法としては、例えばアルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマーあるいはオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド、ハロゲン化物等を、本発明の組成物に添加して、組成物中あるいは組成物の部分反応物中で反応させ、組成物中で無機フィラーを生成させる方法も挙げることができる。

【0077】また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の熱硬化性樹脂を添加することも可能である。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂等が例示されるがこれに限定されるものではない。これらのうち、透明性が高く接着性等の実用特性に優れるという観点から、透明エポキシ樹脂が好ましい。

【0078】透明エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2'-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノール-3, 4-エポキシシクロヘキサン-3, 4-エポキシシクロヘキサン-1, 3-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジリソシアヌレート、モノアリルジグリシジリソシアヌレート、ジアリルモノグリシジリソシアヌレート等のエポキシ樹脂をヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物等の脂肪酸無水物で硬化させるものが挙げられる。これらのエポキシ樹脂あるいは硬化剤はそれぞれ単独で用いても、複数のものを組み合わせてもよい。

【0079】さらに、本発明の組成物には種々の発光ダイオード特性改善のための添加剤を添加してもよい。添加剤としては例えば、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体等の蛍光体や、特定の波長を吸収するブルーイング剤等の着色剤、光を拡散させるための酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、石英ガラス等の酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、メラミン樹脂、CTUGアミン樹脂、ベンゾグアミン樹脂等のような各種無機あるいは有機拡散材、ガラス、アルミノシリケート等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化硼素等の金属窒化物等の熱伝導性フィラー等を挙げることができる。

【0080】発光ダイオード特性改善のための添加剤は均一に含有させても良いし、含有量に傾斜を付けて含有

させてもよい。このようなフィラー含有樹脂部は発光前面のモールド部材用の樹脂を型に流した後、引き続いて、フィラーを含有させた樹脂を流し発光面後方のモールド部材として形成させることができる。また、モールド部材形成後リード端子を表裏両面からテープを張り付けることによって覆い、この状態でリードフレーム全体をフィラー含有樹脂を溜めたタンク内に発光ダイオードのモールド部材の下半分を浸漬した後、引き上げて乾燥させフィラー含有樹脂部を形成させても良い。

10 【0081】本発明で言う光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通して用途に用いる材料一般を示す。

【0082】より具体的には、液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料である。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP(プラズマディスプレイ)の封止剤、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、また発光ダイオード表示装置に使用される発光素子のモールド材、発光ダイオードの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またプラズマアドレス液晶(PALC)ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機EL(エレクトロルミネッセンス)ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッションディスプレイ(FED)における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。

【0083】光記録分野では、VD(ビデオディスク)、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD(相変化ディスク)、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤などである。

【0084】光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止剤、接着剤、フィルムなどである。

【0085】光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止剤、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルール、封止剤、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、発光素子の封止剤、接着剤などである。光電子集積回路(OEI

C) 周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤などである。

【0086】光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。

【0087】半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロソングラフイー用のレジスト材料である。

【0088】自動車・輸送機分野では、自動車用のランブリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車輛用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーネス、耐蝕コートである。

【0089】建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。

【0090】次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリソグラフィック素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤などである。

【0091】光学材料としては発光ダイオードの封止材も含まれる。

【0092】電子材料としては、電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体素子等の封止材料、ダイボンド剤、導電性接着剤、異方性導電性接着剤、ビルドアップ基板を含む多層基板の層間接着剤、パッシベーション膜、ソルダーレジスト等を挙げることができる。

【0093】本発明の組成物は、あらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部およびを反応させることによって硬化させて、光学用材料あるいは電子材料とすることができる。

【0094】(A)成分、(B)成分、(C)成分の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、

(A)成分に(C)成分を混合したものと、(B)成分に(C)成分を混合する方法が好ましい。(A)成分、(B)成分の混合物に(C)成分を混合する方法だと反応の制御が困難である。(B)成分に(C)成分を混合したものに(A)成分を混合する方法をとる場合は、(C)成分の存在下(B)成分が環境中の水分と反応性を有するため、貯蔵中などに変質することもある。(D)成分の混合の方法としては、相溶性、貯蔵安定性、粘度調整その

他の目的で各種の方法をとることができる。(A)成分に混合してもよいし、(B)成分に混合してもよいし、適当な割合で(A)、(B)各成分に分けて混合してもよい。

【0095】組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)各成分の必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応(Bステージ化)させてから成形などの処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0096】硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

【0097】反応温度としては種々設定できるが、例えば30~300℃の温度が適用でき、100~250℃がより好ましく、150~200℃がさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0098】反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。一定の温度で行うより多段階的あるいは連続的に温度を上昇させながら反応させた方が歪のない均一な硬化物が得られやすいという点においての好ましい。

【0099】反応時間も種々設定できるが、高温短時間で反応させるより、比較的低温長時間で反応させた方が歪のない均一な硬化物が得られやすいという点においての好ましい。

【0100】反応時の圧力も必要に応じて種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。加水分解縮合により発生する揮発分を除きやすいという点においては、減圧状態で反応させることが好ましい。

【0101】硬化させて得られる材料の形状も用途に応じて種々と行うので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、バルク状などの形状とすることができる。

【0102】成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができる。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、RIM法などの成形方法を適用することができる。成型型はガラス、ステンレス、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルペンテン等を適用することができる。また、成型型との離型性を向上させるた

めポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム、各種離型剤等を適用することができる。

【0103】成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧などにより脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理などを適用することもできる。

【0104】本発明の光学用材料を用いて発光ダイオードを製造することができる。この場合、発光ダイオードは上記したような硬化性組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができる。

【0105】この場合発光素子とは、特に限定なく従来公知の発光ダイオードに用いられる発光素子を用いることができる。このような発光素子としては、例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法といった各種方法によって、必要に応じてGa₂N、Al₂N等のバッファ層を設けた基板上に半導体材料を積層して作成したものが挙げられる。この場合の基板としては、各種材料を用いることができるが、例えばサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、Ga₂N単結晶等が挙げられる。これらのうち、結晶性の良好なGa₂Nを容易に形成でき、工業的利用価値が高いという観点からは、サファイヤを用いることが好ましい。

【0106】積層される半導体材料としては、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、Ga₂N、InN、AlN、InGa₂N、InGaAlN、SiC等が挙げられる。これらのうち、高輝度が得られるという観点からは、窒化物系化合物半導体(In_xGa_{1-x}Al₂N)が好ましい。このような材料には付活剤等を含んでいてもよい。

【0107】発光素子の構造としては、MIS接合、pn接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合やダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、単一あるいは多重量子井戸構造とすることもできる。

【0108】発光素子はパッシベーション層を設けていてもよいし、設けなくてもよい。

【0109】発光素子には従来知られている方法によって電極を形成することができる。

【0110】発光素子上の電極は種々の方法でリード端子等と電気接続できる。電気接続部材としては、発光素子の電極とのオーミック性機械的接続性等が良いものが好ましく、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウムやそれらの合金等を用いたボンディングワイヤーが挙げられる。また、銀、カーボン等の導電性フィラーを樹脂で充填した導電性接着剤等を用いることもできる。これらのうち、作業性が良好であるという観点からは、アルミニウム線あるいは金線を用いることが好ましい。

【0111】上記のようにして発光素子が得られるが、本発明の発光ダイオードにおいては発光素子の光度としては垂直方向の光度が1cd以上であれば任意のものを用いることができるが、垂直方向の光度が2cd以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、3cd以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

【0112】発光素子の発光出力としては特に限定なく任意のものを用いることができるが、20mAにおいて1mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて4mW以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて5mW以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

【0113】発光素子の発光波長は紫外域から赤外域まで種々のものを用いることができるが、主発光ピーク波長が550nm以下のものを用いた場合に特に本発明の効果が顕著である。

【0114】用いる発光素子は一種類で単色発光させても良いし、複数用いて単色或いは多色発光させても良い。

【0115】本発明の発光ダイオードに用いられるリード端子としては、ボンディングワイヤー等の電気接続部材との密着性、電気伝導性等が良好なものが好ましく、リード端子の電気抵抗としては、300μΩ-cm以下が好ましく、より好ましくは3μΩ-cm以下である。これらのリード端子材料としては、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅や、これらに銀、ニッケル等をメッキしたもの等が挙げられる。これらのリード端子は良好な光の広がりを得るために適宜光沢度を調整してもよい。

【0116】本発明の発光ダイオードは上記したような硬化性組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができるが、この場合被覆とは、上記発光素子を直接封止するものに限らず、間接的に被覆する場合も含む。具体的には、発光素子を本発明の硬化性組成物で直接従来用いられる種々の方法で封止してもよいし、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等の封止樹脂やガラスで発光素子を封止した後に、その上あるいは周囲を本発明の硬化性組成物で被覆してもよい。また、発光素子を本発明の硬化性組成物で封止した後、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等でモールドングしてもよい。以上のような方法によって屈折率や比重の差によりレンズ効果等の種々の効果をもたせることも可能である。

【0117】封止の方法としても各種方法を適用することができる。例えば、底部に発光素子を配置させたカップ、キャビティ、パッケージ凹部等に液状の硬化性組成物をディスペンサーその他の方法にて注入して加熱等により硬化させてもよいし、固体状あるいは高粘度液状の

硬化性組成物を加熱する等して流動させ同様にパッケージ凹部等に注入してさらに加熱する等して硬化させてもよい。この場合のパッケージは種々の材料を用いて作成することができ、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ABS樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフタルアミド樹脂等を挙げることができる。また、モールド型枠中に硬化性組成物をあらかじめ注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後硬化させる方法も適用することができるし、発光素子を挿入した型枠中にディスペンサーによる注入、トランスファー成形、射出成形等により硬化性組成物による封止層を成形、硬化させてもよい。さらに、単に液状または流動状態とした硬化性組成物を発光素子状に滴下あるいはコーティングして硬化させてもよい。あるいは、発光素子上に孔版印刷、スクリーン印刷、あるいはマスクを介して塗布すること等により硬化性樹脂を成形させて硬化させることもできる。その他、あらかじめ板状、あるいはレンズ形状等に部分硬化あるいは硬化させた硬化性組成物を発光素子上に固定する方法によってもよい。さらには、発光素子をリード端子やパッケージに固定するダイボンド剤として用いることもできるし、発光素子上のパッシベーション膜として用いることもできる。また、パッケージ基板として用いることもできる。

【0118】被覆部分の形状も特に限定されず種々の形状をとることができる。例えば、レンズ形状、板状、薄膜状、特開平6-244458記載の形状等が挙げられる。これらの形状は硬化性組成物を成形硬化させることによって形成してもよいし、硬化性組成物を硬化した後加工により形成してもよい。

【0119】本発明の発光ダイオードは、種々のタイプとすることができ、例えば、ランプタイプ、SMDタイプ、チップタイプ等いずれのタイプでもよい。SMDタイプ、チップタイプのパッケージ基板としては、種々のものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、BTレジン、セラミック等が挙げられる。

【0120】その他、本発明の発光ダイオードには従来公知の種々の方式が適用できる。例えば、発光素子背面に光を反射あるいは集光する層を設ける方式、封止樹脂の黄変に対応して補色着色部を底部に形成させる方式、主発光ピークより短波長の光を吸収する薄膜を発光素子上に設ける方式、発光素子を軟質あるいは液状の封止材で封止した後周囲を硬質材料でモールドリングする方式、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す蛍光体を含む材料で発光素子を封止した後周囲をモールドリングする方式、蛍光体を含む材料をあらかじめ成形してから発光素子とともにモールドする方式、特開平6-244458に記載のとおりモールドリング材を特殊形状として発光効率を高める方式、輝度むらを低減さ

せるためにパッケージを2段状の凹部とする方式、発光ダイオードを貫通孔に挿入して固定する方式、発光素子表面に主発光波長より短い波長の光を吸収する薄膜を形成する方式、発光素子をはんだバンプ等を用いたフリップチップ接続等によってリード部材等と接続して基板方向から光を取出す方式、等を挙げることができる。

【0121】本発明の発光ダイオードは従来公知の各種の用途に用いることができる。具体的には、例えばバックライト、照明、センサー光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト等を挙げることができる。

【0122】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1) 500 mLの4つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン100 gおよび1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン54.2 gを入れ、104℃に加熱したオイルバス中で加温、攪拌した。このフラスコに、トリアリルイソシアヌレート33.6 gおよび白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3 wt%含有）242 μLをトルエン100 gで希釈したものを滴下漏斗から40分かけて滴下した。オイルバスの温度を118℃まで昇温し4.5時間加熱攪拌した後放冷し、減圧で揮発分を留去して薄い茶色のやや粘ちょうな液体（反応物A）78.3 gを得た。

【0123】¹H-NMR測定によりこのものは1、

1、3、3-テトラメチルジシロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したものであることがわかった。また、1、2-ジブプロモエタンを内部標準に用いた¹H-NMR測定により、生成物は3:1 0 mmol/gのSiH基および0.070 mmol/gのアリル基を含有することがわかった。

(合成例2) 5 Lの4つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン1800 gおよび1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1440 gを入れ、120℃に加熱したオイルバス中で加温、攪拌した。このフラスコに、トリアリルイソシアヌレート200 gおよび白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3 wt%含有）1.44 mLをトルエン200 gで希釈したものを滴下漏斗から50分かけて滴下した。同温で6時間加熱攪拌した後放冷し、1-エチニルシクロヘキサノール2.95 gを加えて混合し、減圧で揮発分を留去して薄い黄色のやや粘ちょうな液体（反応物B）723 gを得た。

【0124】¹H-NMRによりこのものは1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したものであることがわかった。また、1、2-ジブプロモエタンを内部標準に用いた¹H-NMR測定により、生成物は

9. 15 mmol/gのSiH基および0.164 mmol/gのアリル基を含有することがわかった。

(実施例1) トリアリルイソシアヌレート4.0gと白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)23.3μlを混合した。これに合成例1で合成した反応物A16.0gと1-エチルシクロヘキサノール60.1mgをあらかじめ混合したものを加えて混合して硬化性組成物とした。このものを、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間の条件で段階的に加熱を行い無色透明のシート状硬化物を得た。このものはゴム状で強靱性を有しており、手で折り曲げても割れなかった。

(実施例2) トリアリルイソシアヌレート4.3gと白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)17.9μlを混合した。これに合成例1で合成した反応物A11.1gと1-エチルシクロヘキサノール46.2mgをあらかじめ混合したものに加えて混合して硬化性組成物とした。このものから実施例1と同様の手順で無色透明のシート状硬化物を得た。このものはゴム状で強靱性を有しており、手で折り曲げても割れなかった。

(実施例3) トリアリルイソシアヌレート3.0gと白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)25.3μlを混合した。これに合成例1で合成した反応物A18.8gと1-エチルシクロヘキサノール65.3mgをあらかじめ混合したものに加えて混合して硬化性組成物とした。このものから実施例*

表1 各硬化物の物性

	初期			耐光性試験後	
	T _g ℃	曲げ耐性	全光線透過率 %	全光線透過率 %	着色***
実施例1	38	割れない	93	87	なし
実施例2	23	割れない	94	84	なし
実施例3	18	割れない	88	91	なし
比較例1	130	折れる			
比較例2	50	割れる			

* T_gは粘弾性測定でtanδが極大となる温度によって求めた。

** 曲げ耐性は3mm×5mm×30mmのサンプルを手で折り曲げて状態を調べた。

*** 全光線透過率は3mm厚サンプルで測定した。

**** 着色は目視で試験前との着色の有無を調べた。

本発明の化合物は耐光性が良好である。

(実施例4) 洗浄したサファイヤ基板上にMOCVD(有機金属気相成長)法により、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_{0.99}N層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGa_{0.99}N層、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_{0.99}N層、次に発光層を構成するバリア層となるGa_{0.99}N層、井戸層を構成するInGa_{0.99}N層、バリア層となるGa_{0.99}N層(量子井戸構造)、発光層上にMgがドープされたp型クラッド層としてAlGa_{0.99}N層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGa_{0.99}N層を順次積層させる。エッチングによりサファイヤ基

* 1と同様の手順で薄茶色透明のシート状硬化物を得た。このものはゴム状で強靱性を有しており、手で折り曲げても割れなかった。

(比較例1) トリアリルイソシアヌレート10.0gと白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)81.6μlを混合した。これに合成例2で合成した反応物B13.44gと1-エチルシクロヘキサノール70.2mgをあらかじめ混合したものに加えて混合して硬化性組成物とした。このものから実施例1と同様の手順で無色透明のシート状硬化物を得た。このものは硬質でやや脆く、手で折り曲げると折れた。

(比較例2) トリアリルイソシアヌレート10.0gと1-ヘキサデセン13.9gと白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)157μlを混合した。これに合成例2で合成した反応物B21.2gと1-エチルシクロヘキサノール135mgをあらかじめ混合したものに加えて混合して硬化性組成物とした。このものから実施例1と同様の手順で無色透明のシート状硬化物を得た。このものはゴム状であったが脆く、手で折り曲げると割れた。

(測定例) 実施例1~3、比較例1、2で得た硬化物の物性データおよびそれぞれの硬化物をスガ試験機製のSX120型キセノンウェザーメーター(ブラックパネル温度63℃、照射2時間中降雨18分)にて7.0時間照射する耐光性試験を行った後の硬化物の着色を調べた結果を表に示した。

【0125】

【表1】

40 板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウエハースクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子である発光素子を形成させる。

【0126】 表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボン樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子をダイボンする。これを170℃で75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発

光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナーリードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電気的導通を取る。

【0127】実施例1乃至3と同様にして調整した硬化性組成物を砲弾型の型枠であるキャストリングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャストリングケース内に挿入し100℃1時間の初期硬化を行う。キャストリングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素雰囲気下において120℃1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

（実施例5）実施例1乃至4に記載の方法で硬化性組成物および発光素子を作成する。

【0128】エッチングにより一対の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電気的導通を取る。基板上にマスク兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、*

*貫通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃1時間、さらに150℃1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させることでチップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

（実施例6）実施例1乃至4に記載の方法で硬化性組成物および発光素子を作成する。

【0129】インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電気的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃1時間、さらに150℃1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

20 【0130】

【発明の効果】本発明の組成物を硬化させてなる硬化物は耐光耐久性が高く、特に強靱性を有する光学材料および電子材料に適した材料である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマード (参考)

H 0 1 L 33/00

Fターム(参考): 4J002 CD192 CP041 DA117 DD047
DD077 EU196 EW017 EW067
EX008 FD010 FD200 GJ01
GL00 GN00 GP00 GP01 GQ00
GQ05 HA03
4M109 AA01 BA03 CA04 CA21 EA11
EB04 EC11 EC20 GA01
5F041 AA44 DA46 DA58